

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(11) DE 3430773 A1

(51) Int. Cl. 3:

C 11 D 7/54

C 11 D 7/12

C 11 D 7/22

- (21) Aktenzeichen: P 34 30 773.7  
(22) Anmeldetag: 21. 8. 84  
(23) Offenlegungstag: 14. 3. 85

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

24.08.83 CH 4616-83

(71) Anmelder:

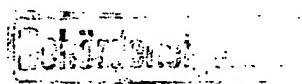
CIBA-GEIGY AG, Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein jun.,  
F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

(72) Erfinder:

Eckhardt, Claude, Dr., Riedisheim, FR; Will,  
Hanspeter, Frenkendorf, CH



## (54) Waschpulveradditive in Form von Speckles

Es werden Waschpulveradditive in Form von Speckles, die  
(a) ein oder mehrere Photobleichmittel (Photoaktivatoren),  
(b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s)  
Carbonat(e) und  
(c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n)  
enthalten,  
sowie derartige Speckles enthaltende Waschpulver, und  
Verfahren zur Herstellung dieser Speckles beschrieben.

DE 3430773 A1

DE 3430773 A1

Patentansprüche.

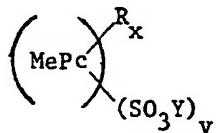
1. Waschpulveradditve in Form von Speckles, die

- (a) ein oder mehrere Photobleichmittel (Photoaktivatoren),
- (b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und
- (c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) enthalten.

2. Waschpulveradditive nach Anspruch 1, die die Komponente (a) in einer Konzentration von 0,005 - 8 %, vorzugsweise 0,01 bis 0,8 %, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

3. Waschpulveradditive nach Anspruch 1 oder 2, die als Photobleichmittel (Photoaktivatoren) wasserlösliche Zink- oder/und Aluminiumphthalocyanine, insbesondere sulfogruppenhaltige Zink- oder/und Aluminiumphthalocyanine enthalten.

4. Waschpulveradditive nach Anspruch 3, die als Photoaktivatoren (Photobleichmittel) wasserlösliche Zink- oder Aluminiumphthalocyanine der Formel



enthalten, worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninring-system steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8. bedeuten.

5. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die als Komponente (b) ein oder mehrere Carbonat(e) oder Bicarbonat(e) der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, enthalten.

6. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Komponente (c) Citronensäure, Valeriansäure, höhere Mono-carbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure oder Milchsäure oder Mischungen solcher Säuren, vorzugsweise Citronensäure oder Malonsäure, enthalten.

7. Waschpulveradditive nach Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis zwischen Komponente (b) und Komponente (c) 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 4:6 bis 9:1 beträgt.

8. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die zusätzlich Füllstoffe, Dispergatoren oder/und andere übliche Bestandteile von Speckles und Waschpulvern enthalten.

9. Waschpulveradditive nach Anspruch 8, die Tenside, Tripolyphosphat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Carboxymethylcellulose, Aluminiumsilikate, Nitrilotriacetat, Aethylendiamintetraacetat, hochmolekulare Kohlehydrate, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Salze der Maleinsäure/Acrylsäure- oder Vinyläther-Copolymerisate oder Mischungen von solchen Komponenten enthalten.

10. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die zusätzlich eine oder mehrere Substanz(en) enthalten, die die Speckles während des Auflösungsprozesses an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten.

11. Waschpulveradditive nach Anspruch 10, die als solche Substanzen Tenside oder wasserlösliche Polymere, vorzugsweise anionische oder nichtionische Tenside, enthalten.

3430773

- 24 - 3

12. Waschpulveradditive nach Anspruch 11, die als Tenside Seifen, Fettalkoholsulfate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate oder Aethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Alkylphenole enthalten.

13. Waschpulveradditive nach Anspruch 11, die als Tenside Seifen enthalten.

14. Verfahren zur Herstellung von Waschpulveradditiven in Form von Speckles gemäss Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten (a) bis (c), und gegebenenfalls fiktive Komponenten gemäss Ansprüchen 8 bis 13, innig miteinander vermischt, gegebenenfalls unter Zugabe einer nicht-wässrigen Flüssigkeit oder von wenig Wasser und die erhaltene Mischung durch Agglomeration, Trocknung bzw. Granulierung oder durch Verpressen zu Speckles der gewünschten Form verarbeitet.

15. Waschpulver, enthaltend 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, von Waschpulveradditiven in Form von Speckles gemäss Ansprüchen 1 bis 13.

FO 7.1 RL/rz\*/eh\*/eg\*

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun. **3430773**  
PATENTANWÄLTE

ZUGELASSENE VERTRETER BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
REPRESENTATIVES BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

4

Case I-14559 /1+2/-/PP

Waschpulveradditive in Form von Speckles

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschpulveradditive in Form von Speckles, die Photoaktivatoren (Photobleichmittel) enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie Waschpulver, die solche Speckles enthalten.

Waschpulver werden üblicherweise durch Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung, einer wässrigen Suspension ("Slurry") hergestellt, die die meisten Bestandteile des Waschpulvers enthält. Manche im fertigen Waschpulver enthaltene Bestandteile können jedoch aus verschiedenen Gründen nicht in dieser Art eingearbeitet werden. Es handelt sich dabei z.B. um Substanzen, die sich im wässrigen Medium und damit im Waschpulverslurry zersetzen oder die nicht hitzestabil sind und damit nicht der Sprühtrocknung unterworfen werden können. Manche Substanzen sollen aber auch aus kommerziellen Gründen als separate Bestandteile des Waschpulvers erscheinen und werden daher häufig nicht mit den übrigen Bestandteilen sprühgetrocknet. Substanzen, die meist nicht via Slurry eingearbeitet werden, sind z.B. Bleichmittel verschiedener Art wie Perborat, Percarbonat, Persäuren und andere Perverbindingen, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel, Enzyme, Farbstoffe und andere.

Wasser- oder hitzeinstabile Substanzen können dann entweder in Pulverform oder als gröbere Partikel dem sprühgetrockneten Hauptanteil des Waschpulvers trocken zugemischt werden. Sofern diese Substanzen in Pulverform beigemischt werden, besteht allenfalls die Schwierigkeit, eine homogene Verteilung zu erhalten und mögliche Entmischung während nachträglicher Transporte zu verhindern.

Aus kommerziellen Gründen, bzw. aus verschiedenen technologischen und/oder betriebshygienischen Gründen werden jedoch einige der genannten Zusätze nicht in Pulverform, sondern in Form von Partikeln zugemischt, die ähnlich gross oder grösser als die Waschpulverpartikel sind; diese Partikel, die oft auch noch eine andere Farbe als das Waschpulver aufweisen, sind in letzterem als solche meist deutlich erkennbar. Diese grösseren Partikel können verschiedene Formen haben, wobei die jeweilige Form auch durch die Herstellungsart dieser Partikel bestimmt ist. Letztere können als Körner, Granulate, als würmchenförmige, nudelförmige, nadelförmige, brikkettförmige, spanförmige, flockenförmige und ähnlich geformte Gebilde vorliegen. Alle diese vorstehend genannten Partikel, die Waschpulvern zugesetzt werden und die sich vom eigentlichen Waschpulver durch anderes Aussehen (Form, Farbe) unterscheiden, werden im angelsächsischen Sprachgebrauch mit dem Sammelnamen "Speckles" bezeichnet. Auch der deutschsprachige Waschmittelfachmann benutzt seit langem diesen Ausdruck für alle diese Partikel. Der Einfachheit halber wird daher in der vorliegenden Anmeldung der Ausdruck "Speckles" bzw. Waschpulveradditive in Form von Speckles für die oben definierten, dem Waschpulver zusetzbaren Partikel verwendet.

Bei der Anwendung von Waschpulvern, die derartige Speckles mit Photobleichmitteln enthalten, können auf dem behandelten Waschgut unter gewissen Bedingungen unerwünschte Erscheinungen auftreten. Besonders wenn ein Waschpulver zum Einweichen von Wäsche benutzt wird, wird häufig – in manchen Regionen sogar üblicherweise – das Waschgut zuerst in das Wasser eingetaucht und dann das Waschpulver daraufgestreut. Diese Vorgangsweise hat zur Folge, dass, sofern das Waschpulver solche Speckles enthält, letztere sich auf das Waschgut absetzen und dort während längerer Zeit am gleichen Ort liegen bleiben (die Auflösung dauert wegen der Partikelgrösse und/oder der Beschaffenheit der Speckles meist auch länger als jene der Pulverpartikel). Somit entstehen

starke örtliche Ueberkonzentrationen an Photobleichmittel, die zu fleckenartigen Erscheinungen sowie unegalen Bleichwirkungen bzw. Anfärbungen (da die meisten Photobleichmittel farbige Substanzen sind) oder gar zu auf Anhieb nicht sichtbaren Effekten wie Faserschädigungen führen. Aber nicht nur bei der beschriebenen Einweichmethode, sondern auch bei verschiedenen anderen Waschprozessen können derartige unerwünschte Effekte auftreten.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die oben genannten Nachteile zu überwinden, insbesondere bei farbstoffhaltigen Speckles. In der US-A 4,097,418 wurde vorgeschlagen, ein granulierte, wasserlösliches, hydratisierbares, anorganisches Salz mit einer anionischen oberflächenaktiven Paste, die den Wirkstoff (Farbstoff) enthält, zu agglomerieren. Gemäss GB-A 1,050,127 wird das unerwünschte Anfärben durch farbstoffhaltige Speckles dadurch verhindert, dass man einfach einen Farbstoff verwendet, der in der alkalischen Waschlauge entfärbt wird. Diese beiden bekannten Lösungen sind jedoch nur für Farbstoff enthaltende Speckles bis zu einem gewissen Grad anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Speckles zu finden, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen, möglichst einfach und universell anwendbar sind und die sich besonders gut als Photobleichmittel enthaltende Waschpulveradditive eignen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe in einfacher Weise zufriedenstellend gelöst werden kann, wenn man Speckles herstellt, die neben dem Photobleichmittel ein Gemisch enthalten, das bei Kontakt mit Wasser zur Bildung von Kohlendioxid führt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Waschpulveradditive in Form von Speckles, die

- a) ein oder mehrere Photobleichmittel (Photoaktivatoren),
- b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und
- c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) enthalten.

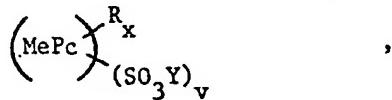
Die Konzentration an Komponente (a) kann in bevorzugten erfindungsgemässen Speckles 0,005 - 8 %, insbesondere 0,01 bis 0,8 %, bezogen auf das Gewicht der Speckles, betragen.

Als Photoaktivatoren (Photobleichmittel) kommen alle Substanzen in Betracht, die photosensibilisierend wirken bzw. einen photodynamischen Effekt zeigen. Bevorzugte Photoaktivatoren sind wasserlösliche Phthalocyanine, insbesondere wasserlösliche Zink- und Aluminiumphthalocyanine.

Derartige Phthalocyanine sind mit beliebigen wasserlöslichmachenden Gruppen so substituiert, dass sie hinreichend wasserlöslich sind. Die Wasserlöslichkeit beträgt z.B. mindestens 0,01 g/l, zweckmässigerweise etwa 0,1 bis 20 g/l.

Phthalocyaninverbindungen, die beispielsweise in den erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, sind in folgenden Publikationen beschrieben: US-A-3,927,967, US-A-4,094,806, EP-A-3 149, EP-A-3 371, EP-A-54 992, US-A-4,166,718, EP-A-47 716, EP-A-81 462. Die in diesen Publikationen beschriebenen Photoaktivatoren (Photobleichmittel) werden hiermit in die vorliegende Beschreibung eingeführt und sind somit ein Teil derselben.

Besonders bevorzugte Photoaktivatoren (Photobleichmittel), die in erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, entsprechen der Formel



worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringsystem steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeuten.

In praktisch besonders wichtigen Photoaktivatoren der obigen Formel bedeutet Y Wasserstoff oder Natrium, v eine beliebige Zahl von 2,5 bis 4, und x 0 oder eine beliebige Zahl von 0,5 bis 1,5.

Als wasserlösliche anorganische Carbonate (Komponente (b) der erfindungsgemäßen Speckles) werden zweckmäßig Carbonate (basische Carbonate) oder Bicarbonate der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (sofern sie hinreichend wasserlöslich sind) oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, eingesetzt.

Die Säurekomponente (c) kann jede anorganische oder organische Säure sein, die bei Raumtemperatur fest und beständig ist. Als anorganische Säuren können z.B. Borsäure, aber auch saure Salze, z.B. Salze von polyvalenten Säuren, wie etwa Natriumbisulfat, verwendet werden. Als organische Säuren können zweckmäßig feste Sulfonsäuren, wie z.B. Sulfaminsäure, vor allem aber feste Carbonsäuren eingesetzt werden. Von letzteren kommen beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Hydroxymono- oder -dicarbonsäuren und in anderer Weise substituierte Mono- oder Dicarbonsäuren sowie auch entsprechende aromatische Carbonsäuren in Betracht.

- 8 -

Bevorzugte Säuren als Komponente (c) sind Citronensäure, Valeriansäure und höhere Monocarbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Glykolsäure und Milchsäure sowie Mischungen dieser Säuren. Besonders bewährt haben sich von diesen Säuren Citronensäure und Malonsäure.

In den erfindungsgemässen Speckles kann das Mengenverhältnis zwischen den Komponenten (b) und (c) variieren. Es muss lediglich so eingestellt sein, dass nach Zugabe zur Waschlauge diese beiden Komponenten  $\text{CO}_2$  entwickeln. Das Gewichtsverhältnis zwischen den beiden Komponenten (b) und (c) kann z.B. 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3 bis 9:1 betragen.

Das Mengenverhältnis zwischen der Summe der Komponenten (b) + (c) und der Komponente (a) kann in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen kann das Verhältnis (b) + (c) : (a) beispielsweise zwischen etwa 100 000 : 1 und 10 : 1 schwanken.

Die erfindungsgemässen Waschpulveradditive in Form von Speckles können neben den Komponenten (a), (b) und (c) zusätzlich noch Füllstoffe, Dispergatoren oder/und andere, in Speckles und Waschpulvern üblicherweise verwendete Bestandteile enthalten. Beispiele für derartige zusätzliche Komponenten sind Tenside, Tripolyphosphat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Carboxymethylcellulose, Aluminiumsilikate, Nitrilotriacetat, Aethylendiamintetraacetat, hochmolekulare Kohlehydrate, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Salze der Maleinsäure/Acrylsäure- oder Vinyläther-Copolymerisate oder Mischungen von solchen Komponenten. Diese fakultativen Komponenten können in den erfindungsgemässen Speckles in einer Konzentration von 0 bis 60 %,

vorzugsweise 0-30 %, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein. Als Tenside (bzw. Dispergatoren) kommen die üblichen, in Waschmitteln eingesetzten oberflächenaktiven Substanzen in Betracht. Siehe auch die Aufzählung weiter unten in Zusammenhang mit erfindungsgemässen Waschpulvern.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Waschpulveradditive neben den Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls vorstehend genannten fakultativen Komponenten zusätzlich noch eine oder mehrere Substanzen, die die erfindungsgemässen Speckles während des Auflösungsvorganges des Waschpulvers an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten. Wie bereits eingangs erwähnt, haben die erfindungsgemässen Speckles den Vorteil, dass sie sich einerseits schnell auflösen und andererseits während des Auflösungsprozesses durch die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung an der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades und damit vom Waschgut entfernt gehalten werden. Der letztgenannte Effekt kann durch die Zugabe von Substanzen, die die Tendenz der Speckles, während des Auflösungsprozesses an der Oberfläche zu bleiben, unterstützen, noch verstärkt werden. Auf diese Weise wird die Gefahr von fleckenartigen Erscheinungen, wie ungewollte Bleichwirkungen oder Anfärbungen auf dem Waschgut weiter verringert.

Als Substanzen, die die Speckles während des Auflösungsvorgangs zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, kommen vor allem Waschpulveradditive in Betracht, um das Einbringen von dem Waschprozess abträglichen Substanzen zu vermeiden, vorzugsweise solche mit geringem spezifischem Gewicht, insbesondere mit einem solchen  
 $\leq 1$ .

Zweckmässig können als derartige zusätzliche Additive Tenside und wasserlösliche Polymere eingesetzt werden, die die oben genannten Bedingungen erfüllen. Geeignete Polymere sind etwa Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol, Polyacrylate,

Maleinsäure/Acrylicsäure- oder Vinyläther-Copolymerisate, Carboxymethylcellulose usw.

Bevorzugt sind jedoch Tenside (oberflächenaktive Substanzen), insbesondere nichtionische und anionische Tenside. Besonders vorteilhaft sind solche Tenside, die plastifizierbar sind, wodurch die mechanischen Eigenschaften der erfundungsgemäßen Speckles noch verbessert werden. Beispiele für Tenside, die für den vorstehend beschriebenen Zweck eingesetzt werden können, sind weiter unten bei der Aufzählung von oberflächenaktiven Substanzen zu finden, die in erfundungsgemäßen Waschpulvern enthalten sein können.

Es versteht sich von selbst, dass viele der eben genannten Substanzen (z.B. Polymere, Tenside) nicht nur als zusätzliche "Schwimmhilfe" für die Speckles, sondern auch als Füllstoffe, Dispergatoren, Binder usw. dienen. Die Definitionen dieser beiden Gruppen von Additiven überschneiden sich daher zwangsläufig.

Als Beispiele für Tenside, die bevorzugt als Substanzen eingesetzt werden, die die erfundungsgemäßen Speckles während deren Auflösung zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, seien erwähnt: Seifen, Fettalkoholsulfate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Aethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Alkylphenole. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Seifen, aber auch von den genannten anionischen Tensiden.

Die vorstehend genannten Substanzen (insbesondere Seifen und anionische synthetische Tenside) haben den weiteren Vorteil, als "Plastifier" zu wirken, wodurch das Extrudieren bei der Produktion der Speckles erleichtert und deren mechanische Eigenschaften verbessert werden. Außerdem ergibt sich ein Schutzeffekt, der die Lagerbeständigkeit der Speckles, insbesondere bei etwas feuchter Atmosphäre, noch verbessert.

Die vorgenannten Substanzen, die die erfundungsgemäßen Speckles während des Auflösungsvorganges zusätzlich an oder nahe der Oberfläche

der Wasch- bzw. Einweichflotte halten, können in den Speckles beispielsweise in einer Menge von 5 bis 60, insbesondere von 10 bis 40 %, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein.

Die Gesamtmenge an fakultativen Bestandteilen (im vorstehenden Absatz genannte Substanzen, Füllstoffe, Dispergatoren und andere, in Speckles üblicherweise enthaltene Bestandteile) in den erfindungsgemäßen Speckles kann beispielsweise 0-70 %, vorzugsweise 0-50 %, insbesondere 0-40 %, bezogen auf das Gewicht der letzteren, betragen. Die jeweils untere Grenze (sofern fakultative Bestandteile vorhanden sind) richtet sich nach dem Effekt, den man zu erzielen wünscht; sie kann z.B. 0,1 %, 1 % bzw. 5 % betragen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Speckles erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise werden Herstellungsverfahren angewandt, bei denen kein oder nur wenig Wasser verwendet wird, um vorzeitige CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu vermeiden. Zweckmäßig werden die einzelnen Bestandteile (Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls fakultative Zusätze) innig miteinander vermischt und die erhaltene Mischung mit üblichen Vorrichtungen zu den Speckles-Teilchen der gewünschten Form verpresst, beispielsweise durch ein Sieb, eine Schneckenpresse oder einen Extruder (Strangpresse). Man kann der Mischung vor dem Verpressen auch eine geringe Menge Wasser oder eine nicht-wässrige Flüssigkeit, z.B.

ein Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid, zusetzen, um festere, nicht zerfallende Partikel zu erhalten.

Man kann die erfindungsgemäßen Speckles auch durch Agglomeration erhalten, indem man die einzelnen Komponenten mit einer geringen Menge an Flüssigkeit, vorzugsweise einem flüssigen Tensid, versetzt und die entstehenden Teilchen, gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung, mittels eines Siebes auf die gewünschte Korngrösse bringt. Die durch eine Flüssigkeit (siehe oben) befeuchteten Bestandteile können auch durch ein übliches Trocknungsverfahren getrocknet werden, wodurch granulatartige Partikel (Speckles) entstehen.

In den vorgenannten Herstellungsverfahren kann zum Beispiel auch einer Mischung aus den Komponenten (b) und (c) die Komponente (a) in Form einer Lösung oder Dispersion zugesetzt und die entstandene Mischung nach den oben beschriebenen Methoden zu den gewünschten Speckles verarbeitet werden. Sofern der Wirkstoff in Wasser gelöst bzw. dispergiert zugesetzt wird, ist darauf zu achten, dass die Wassermenge möglichst klein gehalten wird, um vorzeitige  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in grösserem Umfang zu vermeiden.

Nach ihrer Herstellung können die erhaltenen Partikel mittels eines Siebes oder einer analogen Vorrichtung in verschiedene Korngrössen aufgeteilt werden, um gleichkörnige Produkte zu erhalten.

Zur Herstellung von erfindungsgemässen Speckles ist auch die in der Zeitschrift Seifen, Oele, Fette, Wachse 97 (1975), 11, 361 - 364, insbesondere Seite 362, beschriebene Technologie besonders geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Waschpulver, die die erfindungsgemässen Waschpulveradditive (Speckles) enthalten. Letztere können zu jedem beliebigen Waschpulver in üblicher Weise zugemischt und darin gleichmässig verteilt werden. Bevorzugte erfindungsgemässen Waschpulver enthalten 0,2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% der erfindungsgemässen Speckles.

Erfindungsgemässen Waschpulver enthalten neben den beschriebenen Speckles übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise ein oder mehrere organische Detergentien, gegebenenfalls alkalische Gerüststoffsalze usw.

Die erfindungsgemässen Waschpulver enthalten z.B. die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder

mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäure-ester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. Als Aufbaustoffe, sogenannte "Builders", kommen z.B. Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere "Soilredepositionsinhibitoren", ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Nitrilotriessigsäure, Aethylendiamino-tetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Antimikrobiika, Parfüme und optische Aufheller.

Beispielsweise enthalten erfindungsgemäße Waschpulver 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% an erfindungsgemäßen Speckles, 10 - 50 Gew.-% einer anionischen, nichtionischen, semi-polaren, ampholytischen oder/und zwitterionischen oberflächenaktiven Substanz, 0 - 80 % eines alkalischen Gerüststoffsalzes und gegebenenfalls weitere übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise solche, die vorstehend erwähnt sind.

Als oberflächenaktive Substanzen in besagten Waschpulvern kommen beispielsweise auch wasserlösliche Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, äthoxylierte Alkyläthersulfate, Paraffinsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfocarbonsäuren, deren Salze und Ester, Alkylglyceryl-äthersulfonate, Fettsäuremonoglyceridsulfate oder -sulfonate, Alkylphenolpolyäthoxy-äthersulfate, 2-Acyloxyalkansulfonate,  $\beta$ -Alkyl-oxyalkansulfonate, Seifen, äthoxylierte Fettalkohole, Alkylphenole, Polypropoxyglykole, Polypropoxy-äthylendiamine, Aminoxide, Phosphinoxide, Sulfoxide, aliphatische sekundäre und tertiäre Amine, aliphatische quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Mischungen der genannten Substanzen in Betracht.

Beispiele für alkalische Gerüststoffsalze, die z.B. in einer Menge von 10 - 60 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschpulvern vorhanden sein können, sind unter anderen:

3430773

- 02 - 15

wasserlösliche Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate und -silicate, wasserlösliche Aminopolycarboxylate, Phytate, Polyphosphonate und -carboxylate, sowie wasserunlösliche Aluminiumsilicate.

Die vorerwähnten Substanzen (Tenside, Gerüststoffsalze, usw.) können auch teilweise in den erfindungsgemässen Speckles als fakultative Bestandteile inkorporiert sein.

Waschpulver, die die erfindungsgemässen Speckles enthalten, haben den grossen Vorteil, dass die eingangs geschilderte Verfleckung (lokale Anfärbung) des Waschgutes, hervorgerufen durch lokale Ueberkonzentration an Photobleichmitteln, die in Speckles enthalten sind, nicht oder nur in sehr geringem Mass auftritt, selbst wenn das Waschpulver direkt auf die eingeweichte Wäsche gestreut wird. Bei Kontakt mit der Waschlauge entwickeln die Komponenten (b) und (c) sofort  $\text{CO}_2$ , wodurch eine sehr rasche Auflösung der Speckles gewährleistet ist. Damit erfolgt eine sehr schnelle Auflösung bzw. Dispergierung des Photobleichmittels in der Waschlauge und ein Absetzen der Partikel auf die Oberfläche des Waschgutes wird von vornherein vermieden. Zusätzlich werden die Speckles durch die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung während des Auflösungsvorganges an oder nahe der Oberfläche der Waschlauge und damit vom Waschgut weg gehalten. Dieser Effekt wird durch den Zusatz von bestimmten Komponenten (z.B. Tenside, Polymere) zu den Speckles noch verstärkt, wodurch noch bessere Resultate erhalten werden.

Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass es als sehr überraschend angesehen werden muss, dass die erfindungsgemässen Speckles, die bei Kontakt mit Wasser  $\text{CO}_2$  entwickeln, sich für den Einsatz in Waschpulvern eignen. Wie allgemein bekannt, enthalten sprühgetrocknete Waschpulver immer noch eine gewisse Menge Wasser und es müsste daher an sich erwartet werden, dass die Speckles bereits im Waschpulver selbst  $\text{CO}_2$  entwickeln. Es wurde aber überraschenderweise festgestellt, dass die beanspruchten Speckles in Waschpulvern sogar

unter relativ strengen Bedingungen ausserordentlich stabil sind, so dass sie auch in der Praxis imstande sind, die eingangs geschilderte Aufgabe in hervorragender Weise zu lösen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teile- und Prozentangaben stellen Gewichtsteile und Gewichtsprozent dar, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1:

a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 1 ml einer 10 %igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Aluminiumphthalocyanins der ungefähren Formel  $\text{AlPcCl}_{\text{ca.}1}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{ca.}3-4}$  ( $\text{AlPc}=\text{Aluminiumphthalocyaninringsystem}$ ) und 0,5 ml deionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50°C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt durch ein Sieb mit 800  $\mu\text{m}$  Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315  $\mu\text{m}$  Maschenweite eliminiert wird.

b) In gleicher Weise wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

Werden die gemäss 1a) und 1b) erhaltenen Speckles auf Wasser bei Raumtemperatur aufgestreut, so fallen die Speckles gemäss 1b) bis zum Gefässboden, wo sie sich, sofern nicht gerührt wird, langsam auflösen. Die Speckles gemäss 1a) jedoch entwickeln  $\text{CO}_2$ , wodurch eine sofortige Auflösung und Verteilung im Wasser bewirkt wird.

Beispiel 2:

Die gemäss Beispiel 1 erhaltenen Speckles werden einem Basiswaschpulver der Zusammensetzung

15,7 % Dodecylbenzolsulfonat

3,7 % Fettalkoholsulfat

2,7 % Kokossäuremonoäthanolamid

39,0 % Natriumtripolyphosphat

4,0 % Natriumsilikat

2,0 % Magnesiumsilikat

1,0 % Carboxymethylcellulose

0,5 % Natriumäthylendiamintetraacetat

6,7 % Wasser

24,6 % Natriumsulfat

in einem Verhältnis von 3 g Speckles zu 97 g Basiswaschpulver trocken zugemischt. Somit ergeben

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 1a) das Waschpulver 2a und

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 1b) das Waschpulver 2b.

Einweichversuch:

1 l Wasser von ca. 35°C wird in einem Plastikbecken vorgelegt.

Eine 50 g schwere Gewebebande, handorgelförmig zusammengelegt, wird eingetaucht, so dass ca. 2,5 cm der Flotte über dem Gewebe steht.

Sobald die Temperatur bei 30°C liegt, werden 5 g des jeweiligen speckleshaltigen Waschpulvers aufgetreut. Nach 30 Minuten (ohne zu rühren) wird das Gewebe 5 Sekunden lang geknetet, leicht in der Flotte bewegt, gespült und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Das mit dem Waschpulver 2b behandelte Gewebe zeigt starke, blaue Anfärbungen an den Stellen, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten. Mit dem erfindungsgemässen Waschpulver 2a dagegen ist höchstens eine Spur einer blauen, egalen Nuance, jedoch keine fleckenartige Anfärbung festzustellen.

Beispiel 3: Mit den gemäss Beispiel 2 hergestellten Waschpulvern 2a und 2b werden ferner folgende Waschversuche mit einem mit Rotwein angeschmutzten Testgewebe (EMPA Testgewebe Nr. 114) durchgeführt:

Einweichanordnung wie bei Beispiel 2, wobei aber nur 3 Minuten - d.h. einer Wäsche von Hand entsprechend - eingeweicht wird. Nach dem Einweichen wird gespült und an der Leine bei Sonnenbestrahlung während 5 Stunden (entsprechend ca. 300 Langley) getrocknet.

Während des Trocknens werden die Gewebestücke etwa alle 30 Minuten durch Aufsprühen von Wasser wieder befeuchtet.

Das mit Waschpulver 2b behandelte Testgewebe zeigt weisse Flecken, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten, während das erfindungsgemässen Waschpulver 2a zu einem egalen Ausbleichen über die ganze Fläche des Testgewebes geführt hat.

Beispiel 4:

- a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 3 ml einer 10 %igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Zinkphthalocyanins der ungefähren Formel  $ZnPc(SO_3Na)_{ca.4}$  ( $ZnPc$  = Zinkphthalocyaninringsystem) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50°C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete

3430773

- 16 - 19

Produkt durch ein Sieb mit 800  $\mu\text{m}$  Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315  $\mu\text{m}$  Maschenweite eliminiert wird.

b) In gleicher Weist wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

Beispiel 5: Die gemäss Beispiel 4 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4a)  
(= Waschpulver 5a)

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4b)  
(= Waschpulver 5b)

**54 Washing powder additives in the form of speckles**

Washing powder additives in the form of speckles which comprise

- (a) one or more photo-bleaching agents (photoactivators),
- (b) one or more water-soluble inorganic carbonate(s) and
- (c) one or more acid(s) which is/are solid at room temperature,

and washing powders comprising such speckles, and processes for the preparation of these speckles are described.

Washing powder additives in the form of speckles

The present invention relates to washing powder additives in the form of speckles which comprise photoactivators (photo-bleaching agents), processes for their preparation and washing powders which comprise such speckles.

Washing powders are usually prepared by drying, in particular spray drying, an aqueous suspension ("slurry") which comprises most of the constituents of the washing powder. However, for various reasons some of the constituents contained in the finished washing powder cannot be incorporated in this manner. These are e.g. substances which decompose in an aqueous medium and therefore in the washing powder slurry or which are not heat-stable and therefore cannot be subjected to spray drying. Furthermore, however, for commercial reasons some substances are to appear as separate constituents of the washing powder and are therefore often not spray dried with the other constituents. Substances which usually are not incorporated via a slurry are e.g. bleaching agents of various types, such as perborate, percarbonate, per-acids and other per-compounds, bleaching activators, photo-bleaching agents, enzymes, dyestuffs and others.

Substances which are unstable to water or heat can then be admixed in the dry state to the spray-dried main content of the washing powder either in powder form or as relatively coarse particles. If these substances are admixed in powder form, there is possibly the difficulty of obtaining a homogeneous distribution and of preventing possible demixing during subsequent transportation.

For commercial reasons or for various technological and/or industrial hygiene reasons, however, some of the additives mentioned are admixed not in powder form but in the form of particles which are similar in size or larger than the washing powder particles; these particles, which often also additionally have a different colour to the washing powder, are usually clearly detectable as such in the latter. These larger particles can have various forms, the particular form also being determined by the method of production of these particles. The latter can be in the form of grains or granules or as worm-shaped, noodle-shaped, needle-

shaped, briquette-shaped, chip-shaped, flock-shaped and similarly shaped structures. All these abovementioned particles which are added to washing powders and differ from the actual washing powder by a different appearance (form, colour) are called by the collective named "speckles" in the Anglo-Saxon language. The German-speaking detergents expert has also been using this term for all these particles for a long time. For simplicity, the term "speckles" or washing powder additives in the form of speckles is therefore used in the present Application for the particles defined above which can be added to the washing powder.

When washing powders which comprise such speckles with photo-bleaching agents are used, undesirable phenomena may occur on the treated goods to be washed under certain conditions. In particular, if a washing powder is used for soaking laundry, the goods to be washed are often - in some regions even usually - immersed in the water and the washing powder is then sprinkled on top. This procedure has the result that, if the washing powder comprises such speckles, the latter settle on the goods to be washed and remain there in the same place for a relatively long time (dissolving usually also takes longer than that of the powder particles because of the particle sizes and/or the nature of the speckles). High local over-concentrations of photo-bleaching agents thus arise, which lead to spot-like phenomena and uneven bleaching actions or stains (since most photo-bleaching agents are coloured substances), or even to effects which are invisible at first sight, such as fibre damage. Such undesirable effects can occur, however, not only with the soaking method described but also with various other washing processes.

Attempts have already been made to overcome the abovementioned disadvantages, especially in the case of dyestuff-containing speckles. US-A 4,097,418 has proposed agglomeration of a granulated, water-soluble, hydratable inorganic salt with an anionic surface-active paste which comprises the active compound (dyestuff). According to GB-A 1,050,127, the undesirable staining by dyestuff-containing speckles is prevented simply by using a dyestuff which is decolourized in the alkaline washing liquor. However, these two known solutions can be used to only a certain degree for dyestuff-containing speckles.

The object of the present invention was to discover speckles which do not have the abovementioned disadvantages, can be used as simply and universally as possible and are particularly suitable as washing powder additives comprising photo-bleaching agents.

It has been found, surprisingly, that this object can be achieved satisfactorily in a simple manner if speckles are prepared which, in addition to the photo-bleaching agent, comprise a mixture which leads to the formation of carbon dioxide in contact with water.

The invention therefore relates to washing powder additives in the form of speckles which comprise

- a) one or more photo-bleaching agents (photoactivators),
- b) one or more water-soluble inorganic carbonate(s) and
- c) one or more acid(s) which is/are solid at room temperature.

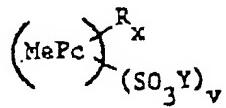
In preferred speckles according to the invention, the concentration of component (a) can be 0.005 - 8%, in particular 0.01 to 0.8%, based on the weight of the speckles.

Possible photoactivators (photo-bleaching agents) are all substances which have a photosensitizing action or show a photodynamic effect. Preferred photoactivators are water-soluble phthalocyanines, in particular water-soluble zinc and aluminium phthalocyanines.

Such phthalocyanines are substituted with any desired groups which confer water-solubility such that they are adequately water-soluble. The solubility in water is e.g. at least 0.01 g/l, expediently about 0.1 to 20 g/l.

Phthalocyanine compounds which the speckles according to the invention can comprise, for example, are described in the following publications: US-A-3,927,967, US-A-4,094,806, EP-A-3 149, EE-A-3 371, EP-A-54 992, US-A-4,166,718, EP-A-47 716 and EP-A-81 462. The photoactivators (photo-bleaching agents) described in these publications are herewith introduced into the present description and are thus a part thereof.

Particularly preferred photoactivators (photo-bleaching agents) which can be contained in speckles according to the invention correspond to the formula



wherein MePc represents the zinc or aluminium phthalocyanine ring system, Y denotes hydrogen or an alkali metal or ammonium ion, v denotes any desired number between 1 and 4, R denotes fluorine, chlorine, bromine or iodine, preferably chlorine, and x denotes any desired number from 0 to 8.

In photoactivators of the above formula which are particularly important in practice, Y denotes hydrogen or sodium, v denotes any desired number from 2.5 to 4 and x denotes 0 or any desired number from 0.5 to 1.5.

Water-soluble inorganic carbonates (component (b) of the speckles according to the invention) which are expediently employed are carbonates (basic carbonates) or bicarbonates of the alkali metals, alkaline earth metals (if they are sufficiently water-soluble) or ammonium, preferably sodium carbonate and sodium bicarbonate.

The acid component (c) can be any inorganic or organic acid which is solid and stable at room temperature. Inorganic acids which can be used are e.g. boric acid, and also acid salts, e.g. salts of polyvalent acids, such as, for example, sodium bisulphate. Organic acids which can expediently be employed are solid sulphonic acids, such as e.g. sulphamic acid, but above all solid carboxylic acids. Possible examples of the latter are saturated or unsaturated monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, hydroxymono- or -dicarboxylic acids and mono- or dicarboxylic acids substituted in another manner, and also corresponding aromatic carboxylic acids.

Preferred acids as component (c) are citric acid, valeric acid and higher monocarboxylic acids, ascorbic acid, adipic acid, fumaric acid, glutaric acid, glutamic acid, succinic acid, malonic acid, maleic acid, mandelic acid, oxalic acid, phthalic acid, stearic acid, tartaric acid, malic acid, glycollic acid and lactic acid and mixtures of these acids. Of these acids, citric acid and malonic acid have proved to be particularly suitable.

The ratio of amounts between components (b) and (c) in the speckles according to the invention can vary. It must merely be adjusted such that these two components evolve CO<sub>2</sub> after addition to the washing liquor. The weight ratio between the two components (b) and (c) can be e.g. 1:9 to 9:1, preferably 2:3 to 9:1.

The ratio of amounts between the sum of component (b) + (c) and component (a) can vary within wide limits. In general, the ratio of (b) + (c) : (a) can vary, for example, between about 100,000 : 1 and 10 : 1.

The washing powder additives according to the invention in the form of speckles can additionally also comprise fillers, dispersing agents and/or other constituents usually used in speckles and washing powders, in addition to components (a), (b) and (c). Examples of such additional components are surfactants, tripolyphosphate, sodium chloride, sodium sulphate, carboxymethylcellulose, aluminium silicates, nitrilotriacetate, ethylenediaminetetraacetate, high molecular weight carbohydrates, polyvinylpyrrolidones, polyacrylates, salts of maleic acid/acrylic acid or vinyl ether copolymers or mixtures of such components. These optional components can be present in the speckles according to the invention in a concentration of 0 to 60%, preferably 0-30%, based on the weight of the latter. Possible surfactants (or dispersing agents) are the usual surface-active substances employed in detergents. See also the list below in connection with washing powders according to the invention.

In a particularly advantageous embodiment, the washing powder additives according to the invention additionally also comprise, in addition to components (a), (b) and (c) and optionally the abovementioned optional components, one or more substances which keep the speckles according to the invention on or close to the surface of the washing or soaking bath during the dissolving process of the washing powder. As already mentioned above, the speckles according to the invention have the advantage that on the one hand they dissolve rapidly, and on the other hand due to the evolution of CO<sub>2</sub> they are kept on the surface of the washing or soaking bath and therefore away from the goods to be washed during the dissolving process. The effect mentioned last can be intensified further by the addition of substances which have the tendency to help the speckles to remain on the surface during the dissolving process. The risk of spot-like phenomena, such as uneven bleaching actions or stains, on the goods to be washed is reduced further in this manner.

Possible substances which additionally keep the speckles on the surface of the bath during the dissolving process are, above all, washing powder additives, in order to avoid the introduction of substances which are harmful to the washing process, preferably those with a low specific gravity, in particular those with one of ≤ 1.

Surfactants and water-soluble polymers which meet the abovementioned conditions can expediently be employed as such additional additives. Suitable polymers are, for example, polyvinylpyrrolidones, polyvinyl acetate/polyvinyl alcohol, polyacrylates, maleic acid/acrylic acid or vinyl ether copolymers, carboxymethylcellulose etc.

However, surfactants (surface-active substances), in particular nonionic and anionic surfactants, are preferred. Those surfactants which can be plasticized, as a result of which the mechanical properties of the speckles according to the invention are improved further, are particularly advantageous. Examples of surfactants which can be employed for the purpose described above are to be found below in the list of surface-active substances which can be contained in washing powders according to the invention.

It goes without saying that many of the substances just mentioned (e.g. polymers, surfactants) serve not only as an additional "floating aid" for the speckles, but also as fillers, dispersing agents, binders etc. The definitions of these two groups of additives therefore necessarily overlap.

Examples which may be mentioned of surfactants which are preferably employed as substances which additionally keep the speckles according to the invention on the surface of the bath during dissolving thereof are: soaps, fatty alcohol sulphates, olefinsulphonates, alkylbenzenesulphonates and ethylene oxide adducts on fatty alcohols or alkylphenols. The use of soaps, and also of the anionic surfactants mentioned, is particularly preferred.

The abovementioned substances (in particular soaps and anionic synthetic surfactants) have the further advantage of acting as a "plasticizer", as a result of which extrusion during production of the speckles is facilitated and the mechanical properties thereof are improved. There is moreover a protective effect which further improves the storage stability of the speckles, in particular in a somewhat damp atmosphere.

The abovementioned substances which additionally keep the speckles according to the invention on or close to the surface of the washing or soaking liquor during the dissolving operation can be present in the speckles, for example, in an amount of 5 to 60, in particular 10 to 40%, based on the weight of the latter.

The total amount of optional constituents (substances, fillers, dispersing agents and other constituents usually contained in speckles which are mentioned in the above section) in the speckles according to the invention can be, for example, 0-70%, preferably 0-50%; in particular 0-40%, based on the weight of the latter. The particular lower limit (if optional constituents are present) depends on the effect it is desired to achieve; it can be e.g. 0.1%, 15% or 5%.

The speckles according to the invention are prepared in a manner known per se. Preparation processes in which no or only little water is used are preferably used, in order to avoid premature evolution of CO<sub>2</sub>. The individual constituents (components (a) to (c) and where appropriate optional additives) are expediently intimately mixed with one another and the resulting mixture is pressed to the speckles particles of the desired form with conventional devices, for example through a sieve, a screw press or an extruder (strand press). A small amount of water or a non-aqueous liquid, e.g. a surfactant, preferably a nonionic surfactant, can also be added to the mixture before pressing in order to obtain firmer particles which do not disintegrate.

The speckles according to the invention can also be obtained by agglomeration by adding a small amount of liquid, preferably a liquid surfactant, to the individual components and bringing the particles formed to the desired particle size by means of a sieve, optionally after comminution. The constituents moistened by a liquid (see above) can also be dried by a conventional drying process, as a result of which granule-like particles (speckles) are formed.

In the abovementioned preparation processes, for example, component (a) can also be added in the form of a solution or dispersion to a mixture of components (b) and (c) and the mixture formed can be processed to the desired speckles by the methods described above. If the active compound is added as a solution or dispersion in water, it should be ensured that the amount of water is kept as low as possible in order to avoid premature evolution of CO<sub>2</sub> to a relatively great extent.

After their preparation, the particles obtained can be divided up into various particle sizes by means of a sieve or an analogous device in order to obtain products of the same particle size.

The technology described in the journal Seifen, Oele, Fette, Wachse 97 (1975), 11, 361 - 364,

in particular page 362, is also particularly suitable for the preparation of speckles according to the invention.

The present invention furthermore relates to washing powders which comprise the washing powder additives (speckles) according to the invention. The latter can be admixed to any desired washing powder in the conventional manner and distributed uniformly therein. Preferred washing powders according to the invention comprise 0.2 to 50 wt.%, in particular 1 to 20 wt.% of the speckles according to the invention.

Washing powders according to the invention comprise, in addition to the speckles described, conventional detergent constituents, for example one or more organic detergents, optionally alkaline builder salts etc.

The washing powders according to the invention comprise e.g. the known mixtures of wash-active substances, such as, for example, soaps in the form of shavings and powders, synthetic substances, soluble salts of sulphonic acid half-esters or higher fatty alcohols or of highly and/or poly-alkyl-substituted arylsulphonic acids, sulphocarboxylic acid esters of medium to higher alcohols, fatty acid acylaminoalkyl or -aminoaryl glycerol sulphonates, phosphoric acid esters of fatty alcohols etc. Possible builder substances, so-called "builders", are e.g. alkali metal salts of carboxymethylcellulose and other "soil redeposition inhibitors", and furthermore alkali metal silicates, alkali metal carbonates, alkali metal borates, alkali metal perborate, alkali metal percarbonates, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and foam stabilizers, such as alkanolamides of higher fatty acids. The washing compositions can furthermore comprise, for example: antistatic agents, re-oiling skin protection agents, such as lanolin, antimicrobial agents, perfumes and optical brighteners.

Washing powders according to the invention comprise, for example, 0.2 to 50 wt.%, preferably 1 to 20 wt.%, of speckles according to the invention, 10 - 50 wt.% of an anionic, nonionic, semi-polar, amphotolytic and/or zwitter-ionic surface-active substance, 0 - 80% of an alkaline builder salt and optionally further conventional detergent constituents, for example those which are mentioned above.

Possible surface-active substances in the said washing powders are, for example, also water-soluble alkylbenzenesulphonates, alkyl sulphates alkylsulphonates, ethoxylated alkyl ether-

sulphates, paraffinsulphonates,  $\alpha$ -olefinsulphonates,  $\alpha$ -sulphocarboxylic acids, salts and esters thereof, alkyl glyceryl ether-sulphonates, fatty acid monoglyceride sulphates or sulphonates, alkylphenol polyethoxy-ether-sulphates, 2-acyloxyalkanesulphonates,  $\beta$ -alkoxyalkanesulphonates, soaps, ethoxylated fatty alcohols, alkylphenols, polypropoxyglycols, polypropoxy-ethylenediamines, amine oxides, phosphine oxides, sulphoxides, aliphatic secondary and tertiary amines, aliphatic quaternary ammonium, phosphonium and sulphonium compounds or mixtures of the substances mentioned.

Examples of alkaline builder salts which can be present e.g. in the washing powders according to the invention in an amount of 10 - 60 wt.%, are, inter alia: water-soluble alkali metal carbonates, borates, phosphates, polyphosphates, bicarbonates and silicates, water-soluble aminopolycarboxylates, phytates, polyphosphonates and -carboxylates and water-insoluble aluminium silicates.

The abovementioned substances (surfactants, builder salts etc.) can also in some cases be incorporated into the speckles according to the invention as optional constituents.

Washing powders which comprise speckles according to the invention have the great advantage that the spotting (local staining) of the goods to be washed described above, caused by local over-concentration of photo-bleaching agents contained in speckles, does not occur or occurs to only a very low degree, even if the washing powder is sprinkled directly on to the soaked laundry. Components (b) and (c) immediately evolve CO<sub>2</sub> in contact with the washing liquor, as a result of which very rapid dissolving of the speckles is ensured. A very rapid dissolving or dispersing of the photo-bleaching agent in the washing liquor therefore takes place, and settling of the particles on the surface of the goods to be washed is avoided from the beginning. In addition, the speckles are kept on or close to the surface of the washing liquor and therefore away from the goods to be washed due to the evolution of CO<sub>2</sub> during the dissolving operation. This effect is intensified further by the addition of certain components (e.g. surfactants, polymers) to the speckles, as a result of which even better results are obtained.

In this connection, it should be mentioned that it must be regarded as very surprising that the speckles according to the invention, which evolve CO<sub>2</sub> in contact with water, are suitable for

use in washing powders. As is generally known, spray-dried washing powders always still comprise a certain amount of water and it would therefore have to be expected that the speckles already evolve CO<sub>2</sub> in the washing powder itself. However, it has been found, surprisingly, that the speckles claimed are exceptionally stable in washing powders even under relatively stringent conditions, so that they are also capable in practice of achieving the object described above in an outstanding manner.

The following examples serve to further illustrate the invention. Parts and per cent data represent parts by weight and per cent by weight, unless stated otherwise.

Example 1:

- a) 1 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated aluminium phthalocyanine of the approximate formula AlPcCl<sub>approx.</sub> 1(SO<sub>3</sub>Na)<sub>approx.</sub> 3-4 (AlPc=aluminium phthalocyanine ring system) and 0.5 ml deionized water are added to 75 g sodium bicarbonate and 25 g citric acid, while stirring. The mixture is homogenized in a mixer and then dried in a vacuum drying cabinet at 50°C for 1 hour. Thereafter, the dried product is pressed through a sieve of 800 µm mesh width, the fine content being eliminated through a further sieve of 315 µm mesh width.
- b) In the same manner as described under a) speckles are prepared which comprise, however, 100 g sodium tripolyphosphate instead of 75 g sodium bicarbonate + 25 g citric acid.

If the speckles obtained according to 1a) and 1b) are sprinkled on to water at room temperature, the speckles according to 1b) fall to the bottom of the vessel, where they slowly dissolve, if the mixture is not stirred. The speckles according to 1a), however, evolve CO<sub>2</sub>, which has the effect of immediate dissolving and distribution in the water.

Example 2:

The speckles obtained according to example 1 are admixed in the dry state to a base washing powder with the composition

15.7% dodecylbenzenesulphonate  
3.7% fatty alcohol sulphate  
2.7% coconut fatty acid monoethanolamide  
39.0% sodium tripolyphosphate  
4.0% sodium silicate  
2.0% magnesium silicate  
1.0% carboxymethylcellulose  
0.5% sodium ethylenediaminetetraacetate  
6.7% water  
24.6% sodium sulphate

in a ratio of 3 g speckles to 97 g base washing powder. In this manner

97 g base washing powder + 3 g speckles according to example 1a) give washing powder 2a  
and

97 g base washing powder + 3 g speckles according to example 1b) give washing powder 2b.

Soaking experiment:

1 l water of approx. 35°C is initially introduced into a plastic bowl. A fabric tape weighing 50 g and folded accordion-like is immersed such that approx. 2.5 cm of the liquor is above the fabric. As soon as the temperature is 30°C, 5 g of the particular speckles-containing washing powder is sprinkled on. After 30 minutes (without stirring) the fabric is kneaded for 5 seconds, agitated gently in the liquor, rinsed and dried in a drying cabinet at 60°C.

The fabric treated with washing powder 2b shows intense blue stains on the areas where the speckles comprising the photo-bleaching agent had settled. With washing powder 2a according to the invention, on the other hand, at most a trace of a blue, level shade, but no spot-like stain is to be found.

Example 3: The following washing experiments with a test fabric soiled with red wine (EMPA test fabric no. 114) are furthermore carried out with washing powders 2a and 2b prepared according to example 2:

Soaking arrangement as in example 2, but soaking being carried out for only 3 minutes - i.e. corresponding to washing by hand. After the soaking, the fabric is rinsed and dried on a line in sunlight for 5 hours (corresponding to approx. 300 Langley).

During drying, the fabric pieces are dampened again by spraying on water about every 30 minutes.

The test fabric treated with washing powder 2b shows white spots where the speckles comprising the photo-bleaching agent had settled, while washing powder 2a according to the invention led to an even bleaching out over the entire area of the test fabric.

Example 4:

a) 3 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated zinc phthalocyanine of the approximate formula  $ZnPc(SO_3Na)_{approx. \ 4}$  ( $ZnPc$  = zinc phthalocyanine ring system) are added to 75 g sodium bicarbonate and 25 g citric acid, while stirring. The mixture is homogenized in a mixer and then dried in a vacuum drying cabinet at 50°C for 1 hour. Thereafter, the dried product is pressed through a sieve of 800 µm mesh width, the fine content being eliminated through a further sieve of 315 µm mesh width.

b) In the same manner as described under a) speckles are prepared which comprise, however, 100 g sodium tripolyphosphate instead of 75 g sodium bicarbonate + 25 g citric acid.

Example 5: The speckles prepared according to example 4 are admixed in the dry state to a base washing powder of the composition described in example 2, and in particular

97 g base washing powder + 3 g speckles according to example 4a)

(= washing powder 5a)

97 g base washing powder + 3 g speckles according to example 4b)

(= washing powder 5b)

The soaking experiment described in example 2 is also carried out with washing powders 5a and 5b. Washing powder 5b leads to intense spot-like blue-green stains on the fabric, while washing powder 5a produces only a slight, even, bluish-tinged white shade.

Example 6: The washing experiment described in example 3 is carried out with washing powders 5a and 5b. Washing powder 5b leads here to spot-like uneven bleaching effects on

those areas of the test fabric where the speckles comprising the photo-bleaching agent had settled. The use of washing powder 5a gives a test fabric bleached evenly over the entire area.

Example 7: Speckles are prepared in accordance with the instructions of example 1a), but instead of 25 g citric acid, 25 g of an acid stated in the following table 1 are employed. The speckles obtained are mixed with a base washing powder as described in example 2 (97 g washing powder + in 3 g speckles in each case). Washing powders 7a - 7k according to the following table 1 which differ from washing powder 2a by the acid contained in the speckles are obtained in this way.

Table 1

Washing powder no.	Acid in the speckles (25 g/100 g speckles)
7a	ascorbic acid
7b	adipic acid
7c	succinic acid
7d	glutamic acid
7e	maleic acid
7f	malonic acid
7g	mandelic acid
7h	oxalic acid
7i	phthalic acid
7j	stearic acid
7k	tartaric acid

The soaking and washing experiments described in examples 2 and 3 are carried out with washing powders 7a to 7k. While comparison washing composition 2b gives spot-like stains (soaking test according to example 2) or spotted bleaching effects (washing test according to example 3), washing powders 7a to 7k according to the invention lead to an even, bluish white shade (soaking test according to example 2) or to an even bleaching out of the particular test fabric (washing test according to example 3).

Example 8: Speckles are prepared in accordance with the instructions of example 1a), but the ratio of sodium bicarbonate : citric acid is varied. This ratio can be seen from the following table 2. The speckles obtained are mixed with a base washing powder as described in example 2 (97 g washing powder + 3 g speckles in each case). Washing powders 8a to 8f according to the following table 2 which differ from washing powder 2a by the ratio of sodium bicarbonate : citric acid in the speckles are obtained in this way.

Table 2

Washing powder no.	Amount present in the speckles	
	NaHCO <sub>3</sub>	Citric acid
8a	90 g	10 g
8b	80 g	20 g
8c	70 g	30 g
8d	50 g	50 g
8e	30 g	70 g
8f	10 g	90 g

The soaking and washing experiments described in examples 2 and 3 are carried out with washing powders 8a to 8f. While comparison washing composition 2b gives spot-like stains (soaking test according to example 2) or spotted bleaching effects (washing test according to example 3), washing powders 8a to 8f according to the invention lead to an even, bluish white shade (soaking test according to example 2) or to an even bleaching out of the particular test fabric (washing test according to example 3).

Example 9: Washing powder 2a obtained according to example 2 is subjected to a storage test under extreme conditions. The washing powder is stored for 10 days in an open cardboard container at 35°C and 90% atmospheric humidity. The washing powder of course takes up water and the appearance of the powder and also of the speckles changes accordingly.

<u>Duration of storage</u>	<u>Uptake of water</u>
Before storage	
After 3 days	6%
After 6 days	10%
After 10 days	14%

The soaking test described in example 2 is carried out with the stored washing powder samples. It is found here that even the washing powders stored under extreme conditions which rarely occur in practice impart to the fabric an even, bluish-tinged white shade, and that no spot-like staining is to be observed as is the case with comparison washing powder 2b comprising conventional speckles.

Example 10: In accordance with the instructions of example 1a), speckles which comprise

12.5 g citric acid

37.5 g NaHCO<sub>3</sub> and

50 g of an extender

and the amount of sulphonated aluminium phthalocyanine stated in example 1a) are prepared. The extenders used can be seen from the following table 3. The speckles obtained are mixed with a base washing powder as described in example 2 (97 g washing powder + 3 g speckles in each case). Washing powders 10a - 10e according to the following table 3, in which the extender contained in the speckles is stated, are obtained in this manner.

Table 3

Washing powder no.	Extender in the speckles
10a	sodium chloride
10b	sodium tripolyphosphate
10c	ethylenediaminetetraacetic acid (Na salt)
10d	sodium aluminium silicate
10e	polyphosphate mixture

The soaking test described in example 2 is carried out with washing powders 10a - 10e. All 5

washing powders tested give an even, bluish-tinged white shade on the fabric and showed no tendency towards spotted discoloration of the fabric.

By the nature and concentration of the extender in the speckles according to the invention, the appearance thereof can be influenced in the desired manner. The ease of preparation and stability of the speckles can also additionally be influenced positively by the choice of suitable extenders.

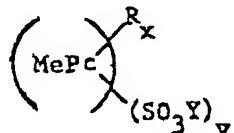
Example 11: 1 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated aluminium phthalocyanine of the approximate formula  $\text{AlPcCl}_{\text{approx. } 1}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{approx. } 3-4}$ , ( $\text{AlPc}$  = aluminium phthalocyanine ring system) is added to 33 g soap (from behenic acid), 48 g sodium bicarbonate and 18 g citric acid, while stirring. The mixture is homogenized in a mixer and pressed through a sieve of approx. 0.8 mm mesh width. Particles which are representative of commercially available speckles are formed in this way.

The addition of soap has the effect of a further increase in the storage stability of the speckles, especially in a somewhat damp atmosphere, compared with the speckles obtained according to example 1. Furthermore, the mechanical properties thereof are improved further and extrusion during their preparation is made easier.

Example 12: The speckles obtained according to example 11 are admixed to a base washing powder of the composition described in example 2 analogously to example 2 (= washing powder 12a). The soaking experiment described in example 2 is then carried out with the washing powder obtained, but water is used only in an amount such that the fabric can still just be immersed. Under these even stricter conditions than those described in example 2, washing powder 2b gives very intense, blue stains, and washing powder 2a quite slight stains. Washing powder 12a gives practically no spotted stains even under these more difficult soaking conditions.

Patent claims

1. Washing powder additives in the form of speckles which comprise
  - (a) one or more photo-bleaching agents (photoactivators),
  - (b) one or more water-soluble inorganic carbonate(s) and
  - (c) one or more acid(s) which is/are solid at room temperature.
2. Washing powder additives according to claim 1, which comprise component (a) in a concentration of 0.005 - 8%, preferably 0.01 to 0.8%, based on the weight of the speckles.
3. Washing powder additives according to claim 1 or 2, which comprise as photo-bleaching agents (photoactivators) water-soluble zinc and/or aluminium phthalocyanines, in particular zinc and/or aluminium phthalocyanines containing sulpho groups.
4. Washing powder additives according to claim 3, which comprise as photoactivators (photo-bleaching agents) water-soluble zinc or aluminium phthalocyanines of the formula



wherein MePc represents the zinc or aluminium phthalocyanine ring system, Y denotes hydrogen or an alkali metal or ammonium ion, v denotes any desired number between 1 and 4, R denotes fluorine, chlorine, bromine or iodine, preferably chlorine, and x denotes any desired number from 0 to 8.

5. Washing powder additives according to one of claims 1 to 4, which comprise as component (b) one or more carbonate(s) or bicarbonate(s) of the alkali metals or alkaline earth metals or of ammonium, preferably sodium carbonate or sodium bicarbonate.
6. Washing powder additives according to one of claims 1 to 5, which comprise as component (c) citric acid, valeric acid, higher monocarboxylic acids, ascorbic acid, adipic acid, fumaric acid, glutaric acid, glutamic acid, succinic acid, malonic acid, maleic acid, mandelic acid, oxalic acid, phthalic acid, stearic acid, tartaric acid, malic acid, glycollic acid

or lactic acid or mixtures of such acids, preferably citric acid or malonic acid.

7. Washing powder additives according to claim 1, wherein the weight ratio between component (b) and component (c) is 1:9 to 9:1, preferably 4:6 to 9:1.

8. Washing powder additives according to one of claims 1 to 7, which additionally comprise fillers, dispersing agents and/or other conventional constituents of speckles and washing powders.

9. Washing powder additives according to claim 8, which comprise surfactants, tripolyphosphate, sodium chloride, sodium sulphate, carboxymethylcellulose, aluminium silicates, nitrilotriacetate, ethylenediaminetetraacetate, higher molecular weight carbohydrates, polyvinylpyrrolidones, polyacrylates, salts of maleic acid/acrylic acid or vinyl ether copolymers or mixtures of such components.

10. Washing powder additives according to one of claims 1 to 7, which additionally comprise one or more substance(s) which keep the speckles on or close to the surface of the washing or soaking bath during the dissolving process.

11. Washing powder additives according to claim 10, which comprise as such substances surfactants or waters-soluble polymers, preferably anionic or nonionic surfactants.

12. Washing powder additives according to claim 11, which comprise as surfactants, soaps, fatty alcohol sulphates, olefinsulphonates, alkylbenzenesulphonates or ethylene oxide adducts of fatty alcohols or alkylphenols.

13. Washing powder additives according to claim 11, which comprise soaps as surfactants.

14. Process for the preparation of washing powder additives in the form of speckles according to claims 1 to 13, characterized in that components (a) to (c) and where appropriate optional components according to claims 8 to 13 are intimately mixed with one another, optionally with the addition of a non-aqueous liquid or a little water, and the resulting mixture is processed to speckles of the desired form by agglomeration, drying or granulation or by pressing.

15. Washing powders comprising 0.2 to 50 wt.%, preferably 1 to 20 wt.%, of washing powder additives in the form of speckles according to claims 1 to 13.

FO 7.1 RI/rz\*/eh\*/eg\*